

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/080696 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/61

[DE/DE]; Hofbrunnstrasse 21, 81479 München (DE).
SCHÄFER, Oliver [DE/DE]; Waldfriedhofstrasse 12,
81377 München (DE). **PACHALY, Bernd** [DE/DE];
Utzenstrasse 1, 84561 Mehring-Öd (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00702

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Januar 2003 (23.01.2003)

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PMI., Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, PL, US.

(30) Angaben zur Priorität:
102 12 658.5 21. März 2002 (21.03.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-
CHE INDUSTRIE GMBH** [DE/DE]; Zielstattstrasse 20,
81379 München (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STANJEK, Volker**

(54) Title: FOAMS CONTAINING SILICON

(54) Bezeichnung: SILICONHALTIGE SCHAUMSTOFFE

(57) **Abstract:** The invention relates to foamable preparations comprised of the following constituents: (A) linear or branched organopolysiloxanes whose chain ends are terminated up to at least 95 % with aminoalkyl groups or hydroxyalkyl groups of general formula (1) $-O-SiR^1_2O-SiR^2_2-R^3-Z$ that can be produced by reacting linear or branched organopolysiloxanes, which have terminal groups of general formula (2) $-O-SiR^1_2-OH$, with organosilicon compounds, which are composed of structural elements of general formula (3) $-[SiR^2_2-R^3-Y]_k$, whereby R^1 , R^2 , R^3 , Z , Y and k have the meanings as cited in Claim No. 1; (B) di- or polyisocyanates, and; (C) expanding agents.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind schäumbare Zubereitungen aus den Bestandteilen (A) lineare oder verzweigte Organopolysiloxane, deren Kettenenden zu mindestens 95 % mit Aminoalkyl- oder Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel (1) $-O-SiR^1_2O-SiR^2_2-R^3-Z$ (1) endterminiert sind, herstellbar durch Umsetzung von linearen oder verzweigten Organopolysiloxanen, welche Endgruppen der allgemeinen Formel (2) $-O-SiR^1_2-OH$ (2), aufweisen, mit Organosiliciumverbindungen, die aus Strukturelementen der allgemeinen Formel (3) zusammengesetzt sind, $-[SiR^2_2-R^3-Y]_k$ (3), wobei R^1 , R^2 , R^3 , Z , Y und k die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, (B) Di- oder Polyisocyanate und (C) Treibmittel.



WO 03/080696 A1

Siliconhaltige Schaumstoffe

Die Erfindung betrifft schäumbare Zubereitungen aus Aminoalkyl- oder Hydroxyalkyl-terminierten Organopolysiloxanen, Di- oder Polyisocyanaten und Treibmittel und daraus herstellbare Schäume.

Sowohl reine Siliconschaumstoffe, als auch Polyurethanschäume, hergestellt aus organischen Polyolen und Di- oder Polyisocyanaten sind seit langem bekannt. Beide Stoffgruppen besitzen jedoch jeweils spezifische Vor- und Nachteile. So zeichnen sich Siliconschäume zwar in der Regel durch eine gute Hoch- und Tieftemperaturbeständigkeit aus, verfügen gleichzeitig allerdings auch über eine vergleichsweise hohe Dichte und ein nur sehr mäßiges mechanisches Eigenschaftsprofil. Polyurethanschäume hingegen besitzen meist eine hervorragende Mechanik - dies gilt sowohl für die Polyurethanhart- als auch Polyurethanweichschäume. Ein Nachteil vieler Polyurethanschäume ist hingegen ein für viele Anwendungen unzureichendes Brandverhalten, welches - wenn überhaupt - nur durch große Mengen an zugesetzten Brandschutzmitteln ausgeglichen werden kann.

Durch den Einsatz von Silicon-Polyurethan-Copolymeren, d.h. von Polysiloxanen, die auch über Polyurethan- und/oder Harnstoffeinheiten verfügen, sollte es somit möglich sein, neuartige Schaumstoffe zu entwickeln, die über neue, auf die jeweilige Anwendung genau zugeschnittene Kombinationen von Eigenschaften aufweisen.

In DE 41 08 326 C1 sind Siliconschaumstoffe beschrieben, die sich durch eine Reaktion von hydroxyalkylfunktionellen Polysiloxanen mit Di- oder Polyisocyanaten herstellen lassen. Die Vernetzung der Silicone erfolgt dabei während der Schaumbildung. Als Treibmittel dient Wasser, das mit dem im Überschuß eingesetzten Isocyanaten unter Freisetzung von Kohlendioxid und der Bildung von Harnstoffeinheiten reagiert. Allerdings werden dabei lineare Polysiloxane eingesetzt, die

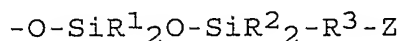
aufgrund der damals verfügbaren Herstellungsverfahren nur zum Teil mit Hydroxyalkylgruppen terminiert sind und daneben auch noch über einen Anteil an Kettenenden verfügen, die aus -
Si(CH₃)₂OH Gruppen bestehen. Aus diesen Materialien lassen sich
5 lediglich weiche, elastische Schäume herstellen. Die Herstellung von harten Schäumen ist mit derartigen Prepolymeren nicht möglich. So können selbst bei der Verwendung von kurzkettigen Polyorganosiloxanen mit lediglich 10-12 Kettengliedern und eines großen Isocyanatüberschusses (Einsatz
10 von bis zu 600 g 4,4-Diphenylmethandiisocyanat pro 1000 g Polyorganosiloxan) nur Weichschäume erzeugt werden. Außerdem werden die nach diesem Verfahren hergestellten Siliconschäume nicht vollständig klebfrei.

15 Die Umsetzung von hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierten Polysiloxanen mit Di- oder Polyisocyanaten ist zudem noch aus weiteren Literaturstellen bekannt, u.a. aus US 5512650 oder WO 97/40103. Allerdings wird diese Reaktion dabei nicht zur Herstellung von Schaumstoffen sondern ausschließlich zur
20 Erzeugung von Elastomeren oder von Prepolymeren für Hotmelt- oder Sealantanwendungen beschrieben. Auch sind die dort beschriebenen Verbindungen auf Grund ihrer hohen Molmassen und damit verbundenen sehr hohen Viskositäten nicht geeignet, um sie bei einem Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen aus
25 Prepolymeren einzusetzen, bei dem die Vernetzung der Prepolymere erst während der Schaumbildung und bei niedrigen Temperaturen erfolgen soll.

30 Gegenstand der Erfindung sind schäumbare Zubereitungen aus den Bestandteilen

(A) lineare oder verzweigte Organopolysiloxane, deren Kettenenden zu mindestens 95 % mit Aminoalkyl- oder Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel (1)

35



(1),

endterminiert sind, herstellbar durch Umsetzung von linearen oder verzweigten Organopolysiloxanen, welche Endgruppen der allgemeinen Formel (2)



aufweisen, mit Organosiliciumverbindungen, die aus Strukturelementen der allgemeinen Formel (3) zusammengesetzt sind,



wobei

R^1 und R^2 einen monovalenten, gegebenenfalls mit -CN, oder Halogen substituierten C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest, in dem

15 eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,

R^3 einen divalenten, gegebenenfalls Cyano- oder halogensubstituierten C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest,

Z eine Gruppe OH oder NH_2 ,

20 Y ein Sauerstoffatom oder einen Rest NR^4 ,

R^4 ein Wasserstoffatom oder ein weiterer Rest der allgemeinen Formel (3), in der k den Wert 1 hat und Y eine Gruppe NH_2 bedeutet, und

k eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeuten,

25 (B) Di- oder Polyisocyanate und

(C) Treibmittel.

Bei der Verschäumung der schäumbaren Zubereitungen erfolgt die Schaumbildung mittels einer Reaktion der Organopolysiloxane (A) mit Di- oder Polyisocyanaten (B). Die Vernetzung der Polysiloxan-
30 prepolymere findet erst während der Schaumbildung statt, so daß auch niederviskose Materialien eingesetzt werden können, und die Schaumbildung sogar bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Die hergestellten Schäume weisen ein hervorragendes mechanisches
35 Eigenschaftsprofil auf.

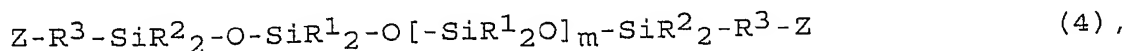
Bevorzugt werden dabei Organopolysiloxane (A) eingesetzt, deren Kettenenden zu mindestens 97 %, insbesondere zu mindestens 99 % mit Aminoalkyl- oder Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel
 5 (1) endterminiert sind. An einem Molekül Organopolysiloxan (A) können auch sowohl Aminoalkyl- als auch Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel (1) vorhanden sein.

Als Reste R^1 und R^2 werden bevorzugt unverzweigte Alkylgruppen, vorzugsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie gegebenenfalls durch C_1 - C_6 -Alkylreste, -CN oder Halogen substituierte Phenylreste eingesetzt.
 10 Besonders bevorzugte Reste R^1 und R^2 sind Ethyl-, Methyl- oder Phenylgruppen. Beide Reste R^1 und R^2 an einem Siliciumatom können gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben, im
 15 allgemeinen haben sie jedoch die gleiche Bedeutung.

Reste R^3 sind vorzugsweise unsubstituiert. Reste R^3 sind insbesondere lineare Alkylenketten mit 1 bis 6, vorzugsweise 3 und 4 Kohlenstoffatomen oder cyclische Kohlenwasserstoffreste.
 20 Besonders bevorzugt sind dabei n-Propylenketten.

k bedeutet vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 100, insbesondere 2 bis 50.

25 Der Polymersationsgrad n der Polyorganosiloxankette (A) kann bis zu 10000 betragen, bevorzugt werden jedoch Polyorganosiloxane mit einer Kettenlänge n von 5 bis 100 verwendet. Als Polysiloxane (A) werden bevorzugt lineare
 30 Organopolysiloxane (A), insbesondere der allgemeinen Formel (4)



eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Grundgerüst für die
 35 hydroxyalkyl- oder aminoalkylfunktionellen Organopolysiloxane (A) stellt die Polydimethylsiloxankette dar.

Die linearen Organopolysiloxane (A) der allgemeinen Formel (4) werden aus Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel (5)



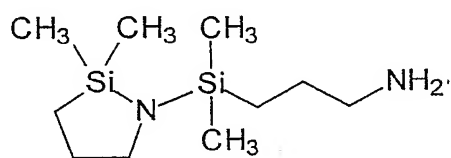
mit Organosiliciumverbindungen, die aus Strukturelementen der allgemeinen Formel (3) zusammengesetzt sind, hergestellt.

In den allgemeinen Formeln (4) und (5) weisen

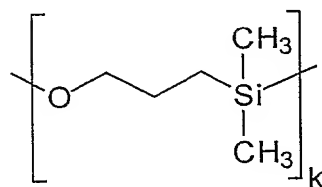
m eine ganze Zahl von 1 bis 10000 und

R^1 , R^2 , R^3 und Z die vorstehenden Bedeutungen auf.

Bei den Organosiliciumverbindungen, die aus Strukturelementen der allgemeinen Formel (3) zusammengesetzt sind, kann es sich um cyclische Monomere ($k = 1$), um Dimere, um Oligomere oder um Polymere handeln. Bevorzugt werden dabei die Verbindungen der Formeln (6) und (7)



(6)



(7)

eingesetzt, wobei

k eine ganze Zahl von mindestens 2 bedeutet.

Werden Organosiliciumverbindungen eingesetzt, in denen $Y = \text{R}^4$, wie beispielsweise die Verbindung der Formel (6), so verläuft die Terminierung der Siliconketten bevorzugt bereits bei Raumtemperatur und bevorzugt ohne Katalysatorzusatz (K) vollständig.

Werden Organosiliciumverbindungen eingesetzt, in denen $Y =$ Sauerstoff, wie beispielsweise der Formel (7), so erfolgt die

Reaktion bevorzugt bei Temperaturen von 0°C bis 150 °C
bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators (K).

Als Katalysatoren (K) werden vorzugsweise saure oder basische
5 Verbindungen verwendet, z.B. teilveresterte Phosphorsäuren,
Carbonsäuren, teilveresterte Carbonsäuren,
Alkylammoniumhydroxide, Ammoniumalkoxide, Alkylammoniumfluoride
oder Aminbasen, Organo-Zinnverbindungen, Organo-
Zinkverbindungen, Organo-Titanverbindungen. Die verwendeten
10 Katalysatoren (K) werden nach der Beendigung der Reaktion
vorzugsweise durch Zugabe von sogenannten Anti-Katalysatoren
oder Katalysator-Giften deaktiviert. Bei Säure und Basen
gelingt Deaktivierung bereits durch eine einfache
Neutralisationsreaktion.

15 Die Organosiliciumverbindungen, die aus Strukturelementen der
allgemeinen Formel (3) zusammengesetzt sind, werden dabei
bevorzugt in den jeweils korrekten stöchiometrischen
Verhältnissen oder in einem geringem Überschuß < 5 %
20 eingesetzt. Bei einer geeigneten Reaktionsführung gelingt dabei
die Herstellung von hydroxyalkyl- oder aminoalkylfunktionellen
Organopolysiloxanen (A), in denen sich mittels ^1H -NMR und ^{29}Si -
NMR keine freien Si-OH-Gruppen mehr nachweisen lassen.

25 Des weiteren ist es mittels der beschriebenen Reaktionen auch
möglich, nacheinander zunächst einen Teil der Endgruppen der
allgemeinen Formel (2) mit Aminoalkylgruppen der allgemeinen
Formel (1) und anschließend alle übrigen Endgruppen der
allgemeinen Formel (2) der Organopolysiloxane mit
30 Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel (1) zu terminieren.
Auf diese Weise erhält man Organopolysiloxane (A), die über
sowohl Hydroxyalkyl- als auch Aminoalkylendgruppen verfügen,
die gegenüber Isocyanaten deutlich unterschiedliche
Reaktivitäten aufweisen und zu Schäumen führen, bei denen die
35 Siliconketten sowohl über Harnstoffeinheiten als auch über
Urethaneinheiten mit den übrigen Molekülteilen verbunden
werden. So lassen sich sowohl die Kinetik der Schaumhärtung als

auch das Eigenschaftsprofil der ausgehärteten Schäume in weiten Bereichen auf den jeweiligen Bedarf hin anpassen.

In den schäumbaren Zubereitungen werden den Organopolysiloxanen
5 (A) ein oder mehrere Diorganoisocyanate oder Polyorganoisocyanate (B) zugesetzt. Hier kommen sämtliche bekannten Di- oder Polyisocyanate in Frage. Bevorzugt werden Di- oder Polyisocyanate der allgemeinen Formel (8)



eingesetzt, wobei

Q einen k-funktionellen aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und

15 n eine ganze Zahl von mindestens 2 bedeuten.

Beispiele für gebräuchliche Diisocyanate sind

Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren

20 oder deren Zubereitungen, Tolylendiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder auch von Hexamethylendiisocyanat (HDI). Beispiele für Polyisocyanate

25 sind polymeres MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocyanat oder Biuret-triisocyanate. Diorganoisocyanate oder Polyorganoisocyanate (B) können allein oder im Gemisch

eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Di- oder Polyisocyanate (B) in einer Menge von mindestens 2 Mol, insbesondere von 2 bis 10 Mol pro Mol Organopolysiloxan (A)

30 eingesetzt. Der molare Überschuß an Isocyanaten wird für die Umsetzung mit Wasser und gegebenenfalls auch für eine Vernetzung über die Ausbildung von Biureteinheiten verbraucht.

Die eingesetzten Diorganoisocyanate oder Polyorganoisocyanate (B) bzw. deren Zubereitungen verfügen im Mittel über mindestens

35 zwei Isocyanateinheiten pro Molekül, bevorzugt über 2-4 Isocyanateinheiten pro Molekül.

In den schäumbaren Zubereitungen sind Treibmittel (C) für die Schaumbildung erforderlich. Das Treibmittel (C) kann ausgewählt werden aus chemischen Treibmitteln (CC), und physikalischen Treibmitteln (CP). Als chemische Treibmittel (CC) kommt
5 bevorzugt Wasser in Frage. Als physikalische Treibmittel (CP) kommen bevorzugt in Frage niedermolekulare Kohlenwasserstoffe wie z.B. Propan, Butan oder Cyclopentan, Dimethylether oder fluorierte Kohlenwasserstoffe wie 1,1-Difluorethan oder 1,1,1,2-Tetrafluorethan. Der Einsatz physikalischer Treibmittel
10 (CP) ist möglich, um die Schaumbildung zu unterstützen und so zu Schäumen mit noch geringerer Dichte zu gelangen.

Die schäumbaren Zubereitungen können Katalysatoren (D) enthalten. Als Katalysatoren (D) sind u.a.
15 Organozinnverbindungen geeignet. Beispiele sind Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctoat oder Dibutylzinn-bis-(dodecylmercaptid). Des weiteren kommen auch zinnfreie Katalysatoren (D) z.B.: organische Titanate, Eisenkatalysatoren, wie organische
20 Eisenverbindungen, organische und anorganische Schwermetallverbindungen oder tertiäre Amine in Frage. Als Beispiel für eine organische Eisenverbindungen sei Eisen(III)acetylacetonat genannt. Beispiele für tertiäre Amine (D) sind Triethylamin, Tributylamin, 1,4-
25 Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin, Bis-N,N-dimethylaminoethylether, N,N-Dimethyl-2-aminoethanol, N,N-Dimethylaminopyridin, N,N,N,N-Tetramethyl-bis-(2-Aminoethylmethylamin, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,8-
30 Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en oder N-Ethylmorpholin.

Katalysatoren (D) können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Katalysatorgemisch (D) verwendet, von denen ein Katalysator (D) vor allem die Reaktion dem
35 Hydroxyalkylsiloxan und dem Isocyanat beschleunigt, während der zweite Katalysator (D) bevorzugt die Reaktion des Isocyanates mit Wasser katalysiert. Durch geeignet gewählte Konzentrationsverhältnisse zwischen diesen Katalysatoren (D)

kann dann ein günstiges Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Schaumbildung und -härtung erreicht werden. Geeignet sind hier oftmals Katalysatorgemische (D), die sowohl mindestens eine Organozinnverbindung als auch mindestens ein tertiäres Amin
5 enthalten. Das Gewichtsverhältnis zwischen den tertiären Aminen und den Organozinnverbindungen im Katalysatorgemisch (D) liegt bevorzugt bei 1:1 bis 5:1.

10 Bezogen auf die schäumbare Mischung wird der Katalysator (D) bevorzugt in einer Menge von 0,1 - 6,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,3 - 4,0 Gew.-% eingesetzt.

In vielen Fällen ist es von Vorteil, den schäumbaren Zubereitungen Schaumstabilisatoren (E) zuzugeben. Als geeignete
15 Schaumstabilisatoren können beispielsweise die handelsüblichen durch Polyetherseitenketten modifizierten Siliconoligomere eingesetzt werden, die auch zur Herstellung von herkömmlichen Polyurethanschäumen eingesetzt werden. Die Schaumstabilisatoren werden in Mengen von bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis
20 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die schäumbaren Zubereitungen, eingesetzt. Der Schaumstabilisator (E) kann dabei zugleich als Löslichkeitsvermittler für das Wasser dienen. Zudem können auch noch weitere Löslichkeitsvermittler und / oder Emulgatoren zugesetzt werden.

25 Des weiteren kann auch der Zusatz von Zellregulantien, Thixotropiermitteln und/oder Weichmachern vorteilhaft sein. Zur Verbesserung der Brandbeständigkeit können den schäumbaren Zubereitungen zudem Flammenschutzmittel zugesetzt werden, z.B.
30 phosphorhaltige Verbindungen, vor allem Phosphate und Phosphonate, sowie auch halogenierte Polyester und Polyole oder Chlorparaffine. Es können auch sämtliche weiteren zur Silicon-Modifizierung üblichen Zusatzstoffe mit in die schäumbare Zubereitung eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind
35 Füllstoffe, wie hochdisperse Kieselsäure, Ruß, gefällte Kreide oder auch Farbstoffe.

Die schäumbaren Zubereitungen können vor der vollständigen Umsetzung der Bestandteile bei der Schaumbildung in einer oder mehreren Komponenten aufbewahrt werden.

5 2-komponentige Zubereitungen können hergestellt werden, indem für die erste Komponente aus Organopolysiloxanen (A) und einem Überschuß an Di- oder Polyisocyanaten (B) eine Mischung aus isocyanatterminierten Organopolysiloxan-Polyurethan-
10 Prepolymeren (PI) erzeugt wird. Werden dabei ausschließlich aminoalkylfunktionelle Silicone (A) eingesetzt, so kann die Reaktion unkatalysiert ablaufen, andernfalls ist die Zugabe eines Organozinn- oder eines Aminkatalysators (D) bevorzugt. Über die Größe des Überschusses an Di- oder Polyisocyanaten (B) läßt sich die mittlere Molmasse und damit die Viskosität der
15 Prepolymere (P) einstellen. Gegebenenfalls können die isocyanatterminierten Prepolymere (PI) auch noch unverbrauchte Di- oder Polyisocyanate (B) enthalten. Neben den hydroxyalkyl- oder aminoalkylfunktionellen Polysiloxanen (A) können bei dieser Reaktion als isocyanatreaktive Substanzen auch noch
20 geringe Mengen an monomeren oder oligomeren Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 5 OH- bzw. NH-Gruppen pro Molekül, z.B. Butandiol oder Pentaerythrit, eingesetzt werden. Die bevorzugten Mengen an eingesetzten Alkoholen /Aminen betragen dabei 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Organopolysiloxane (A).
25 Zu dieser Mischung werden vorzugsweise anschließend Katalysator (D) sowie gegebenenfalls weitere Additive gegeben und gelöst bzw. einemulgiert.
Durch die Vermischung mit der zweiten Komponente, die Wasser als Treibmittel (C) sowie gegebenenfalls weitere Treibmittel
30 (C) enthält, wird anschließend die Schaumbildung und -härtung erreicht. Durch Umsetzung der Komponenten dieser Zubereitungen werden harte Schäume erhalten.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von 2- oder
35 mehrkomponentigen Systemen läßt sich durch eine erste Komponente realisieren, die eine Mischung, bevorzugt eine Emulsion oder Lösung, aus Siliconprepolymeren (PS) und Wasser enthält. Die zweite Komponente hingegen enthält das Di- oder

Polyisocyanat (B). Der Katalysator (D) befindet sich bevorzugt in der ersten Komponente. Des weiteren ist es auch möglich, daß der Katalysator als dritte Komponente erst nach der Vermischung der ersten beiden Komponenten zugegeben wird. Das letztgenannte Vorgehen kann sinnvoll sein, um eine besonders gute Vermischung der ersten beiden Komponenten vor dem Beginn der Schaumbildung zu erreichen.

Dabei werden wiederum Siliconprepolymere (PS) eingesetzt, deren Kettenenden ausgewählt werden aus Aminoalkyl- und

Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel (1).

Als Siliconprepolymere (PS) können einerseits die reinen Organopolysiloxane (A) eingesetzt werden oder auch OH-/NH-terminierte Siloxanprepolymere (PSB), die durch eine Reaktion von Organopolysiloxanen (A) mit einem Unterschluß an Di- oder Polyisocyanaten (B) hergestellt worden sind. Über die Größe des Unterschusses läßt sich dabei die mittlere Molmasse der Prepolymere (PS) und damit deren Viskosität der Silicon-Wasser-Emulsion einstellen. Neben den Organopolysiloxanen (A) können bei dieser Reaktion als isocyanatreaktive Substanzen auch noch monomere oder oligomere Alkohole oder Amine mit 2 bis 5 OH- bzw. NH-Gruppen, z.B. Butandiol oder Pentaerythrit, verwendet werden. Die bevorzugten Mengen an eingesetzten Alkoholen und/oder Aminen liegen dabei zwischen 0 und 30 Gew.-% bezogen auf die Organopolysiloxane (A). Des weiteren können dieselben Mengen an reinen Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 5 OH- bzw. NH-Gruppen pro Molekül in der Silicon-Wasser-Emulsion zugegen sein.

Der ersten Komponente wird dabei vorzugsweise ein Emulgator oder Lösungsvermittler zugesetzt, der zu stabilen Silicon-Wasser-Emulsionen bzw. Silicon-Wasser-Lösungen führt. Bevorzugt werden 0,05-0,5 g Emulator / Lösungsvermittler pro 1 g Wasser verwendet. Beispiele für Emulgatoren / Lösungsvermittler stellen beispielsweise Fettalkoholpolyglykolether, Fettalkoholpolyglycerinether, Polyoxyethylenglycerinester oder Isotridecanoethoxylat dar. Durch Umsetzung der Komponenten dieser Zubereitungen werden weiche elastische Schäume erhalten.

In vielen Fällen ist es von Vorteil, Schaumstabilisatoren (E) zuzusetzen. Die Schaumstabilisatoren (E) können dabei prinzipiell in sämtlichen Komponenten enthalten sein, bevorzugt befinden sie sich jedoch in der Silicon-Wasser-Komponente.

5 Zudem ist auch der Zusatz eines weiteren, physikalischen Treibmittels (CP) möglich, um die Schaumbildung zu unterstützen und so zu Schäumen mit noch geringerer Dichte zu gelangen. Auch das Treibmittel (C) kann sich dabei in allen Komponenten befinden. Sämtliche Komponenten können zudem weitere Additive
10 enthalten. In Frage kommen hier u.a. sämtliche der oben bereits genannten Additive und Zusatzstoffe.

Des weiteren können auch 1-komponentige Zubereitungen hergestellt werden indem die oben beschriebenen
15 isocyanatterminierten Organopolysiloxan-Polyurethan-Prepolymeren (PI) mit einem physikalischem Treibmittel (CP), gegebenenfalls Katalysator (D) sowie gegebenenfalls weiteren Additiven versetzt werden. Nach dem Aufbringen eines so hergestellten 1-Komponenten-Schaumes kann dieser dann durch
20 eine Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit aushärten. Durch Aushärtung dieser Zubereitungen werden harte Schäume erhalten.

Gegenstand der Erfindung sind auch die Schäume, die erhalten werden können durch Aushärtung der 1-komponentigen
25 Zubereitungen sowie durch Umsetzung der Komponenten in mehrkomponentige Zubereitungen. Des weiteren sind auch die entsprechenden Verfahren zur Herstellung der Schäume Gegenstand dieser Erfindung.

30 Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und
35 Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiel 1:

1000 g Bishydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Mn von 3000 g/mol (bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie) werden bei 80 °C mit 79,4 g Poly(1,1-Dimethyl-1-sila-2-oxacyclopentan) mit einer Viskosität von 40 mPas und 100 mg Ameisensäure umgesetzt.
5 ^1H -NMR und ^{29}Si -NMR zeigen, daß nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden alle OH-Gruppen quantitativ zu Hydroxypropyl-Einheiten umgesetzt sind. Anschließend werden zur Deaktivierung des Katalysators 500 mg Triethylamin zu der Reaktionslösung gegeben und kurz im Vakuum (5 mbar) bei 80 °C destilliert. Zurück
10 bleibt reines Bishydroxypropylpolydimethylsiloxan.

Beispiel 2:

20 g Bishydroxypropylpolydimethylsiloxan nach Beispiel 1 werden mit 0,05 g Dibutylzinndilaurat und 0,1 g N,N,N,N-Tetramethyl-
15 bis-(2-Aminoethyl)-methylamin (Jeffcat® PMDETA von Huntsman Corp.) als Katalysatoren, 0,15 g Emulgator (Atlas® G-1300 von Deutsche ICI GmbH, Frankfurt a. Main), 0,4 g Schaumstabilisator PC STAB EP 05 (Wacker Chemie GmbH, Germany) und 0,5 g Wasser vermischt. Mittels einer schnellaufenden Stator-Rotor-
20 Rührvorrichtung (Ultraturrax®, 5 min bei 15.000 U/min) wird eine Emulsion erzeugt, die nur noch eine minimale Trübung aufweist. Die Emulsion ist auch nach mehreren Tagen noch vollständig stabil.

25 Zu dieser Emulsion werden 5,9 g TDI gegeben und mittels einer schnellaufenden Stator-Rotor-Rührvorrichtung (Ultraturrax®, 30 sec. bei 15.000 U/min) mit der Emulsion vermischt. Nach ca. 30-60 sec. setzten eine exotherme Reaktion und Schaumbildung ein. Die Schaumbildung ist nach ca. 30 sec abgeschlossen, während
30 die Wärmeentwicklung noch ca. 60 sec weiterläuft und danach langsam abklingt. Das Volumen des Schaumes beträgt das 6-8 Fache des Ausgangsvolumens. Es wird ein weich-elastischer Schaum mit feiner Porenstruktur erhalten.

35 Beispiel 3:

20 g Bishydroxypropylpolydimethylsiloxan mit einer mittleren Molmasse von ca. 700 g/mol werden mit 0,1 g Dibutylzinndilaurat

und 0,1 g N,N,N,N-Tetramethyl-bis-(2-Aminoethyl)-methylanin
(Jeffcat® PMDETA von Huntsman Corp.) als Katalysatoren, 0,2 g
Emulgator (Atlas® G-1300 von Deutsche ICI GmbH, Frankfurt a.
Main), 0,4 g Schaumstabilisator PC STAB EP 05 (Wacker Chemie
5 GmbH, Germany) und 1,0 g Wasser vermischt. Mittels einer
schnellaufenden Stator-Rotor-Rührvorrichtung (Ultraturrax®,
5 min bei 15.000 U/min) wird eine Emulsion erzeugt, die nur
noch eine minimale Trübung aufweist. Die Emulsion ist auch nach
mehreren Tagen noch vollständig stabil.

10 Zu dieser Emulsion werden 14,6 g TDI gegeben und einer
schnellaufenden Stator-Rotor-Rührvorrichtung (Ultraturrax®, 30
sec. bei 15.000 U/min) mit der Emulsion vermischt. Nach ca. 30
sec. setzten eine stark exotherme Reaktion und Schaumbildung
15 ein. Die Schaumbildung ist nach ca. 30 sec abgeschlossen,
während die Wärmeentwicklung noch ca. 60 sec weiterläuft und
danach langsam abklingt. Das Volumen des Schaumes beträgt etwa
das 10 fache des Ausgangsvolumens. Es wird ein grobporiger
Schaum mit extrem hoher mechanischer Härte erhalten.

20 Beispiel 4:

20 g Bishydroxypropylpolydimethylsiloxan nach Beispiel 1 werden
mit 0,1 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator, 0,2 g Emulgator
(Atlas® G-1300 von Deutsche ICI GmbH, Frankfurt a. Main) und
25 1,28 g polymerem MDI (Voramate® M220 von Dow Chemical) mit
einer mittleren Funktionalität von 2,7 versetzt und an einer
schnellaufenden Stator-Rotor-Rührvorrichtung (Ultraturrax®) für
ca. 5 min miteinander vermischt. Dabei erwärmt sich die
Mischung auf etwa 60 °C. Danach lassen sich mittels IR-
30 Spektroskopie keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Zu
der erhaltenen Mischung werden 0,5 g Wasser und 0,1 g N,N,N,N-
Tetramethyl-bis-(2-Aminoethyl)-methylanin (Jeffcat® PMDETA von
Huntsman Corp.) gegeben und mittels einer schnellaufenden
Stator-Rotor-Rührvorrichtung (Ultraturrax®) wird eine stabile
35 Emulsion hergestellt.

Zu dieser Mischung werden 4,06 g polymeres MDI (Voranate® M220) gegeben und mittels einer schnellaufenden Stator-Rotor-Rührvorrichtung (Ultraturrax®, 30 sec. bei 15.000 U/min) mit der Emulsion vermischt. Nach ca. 30 sec. setzen eine exotherme
5 Reaktion und eine spontane Schaumbildung ein. Die Schaumbildung ist nach ca. 2 min abgeschlossen, während die Wärmeentwicklung noch für ca. 1 min weiterläuft und dann langsam abklingt. Das Volumen des Schaumes beträgt das 4-6 fache des Ausgangsvolumens. Es wird ein weich-elastischer Schaum mit sehr
10 feiner Porenstruktur erhalten.

Patentansprüche :

1. Schäumbare Zubereitungen aus den Bestandteilen

(A) lineare oder verzweigte Organopolysiloxane, deren Kettenenden zu mindestens 95 % mit Aminoalkyl- oder Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel (1)



endterminiert sind, herstellbar durch Umsetzung von linearen oder verzweigten Organopolysiloxanen, welche Endgruppen der allgemeinen Formel (2)



aufweisen, mit Organosiliciumverbindungen, die aus Strukturelementen der allgemeinen Formel (3) zusammengesetzt sind,



wobei

R^1 und R^2 einen monovalenten, gegebenenfalls mit -CN, oder Halogen substituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Kohlenwasserstoffrest, in dem eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,

R^3 einen divalenten, gegebenenfalls Cyano- oder halogensubstituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Kohlenwasserstoffrest,

Z eine Gruppe OH oder NH_2 ,

Y ein Sauerstoffatom oder einen Rest NR^4 ,

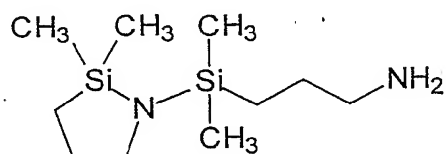
R^4 ein Wasserstoffatom oder ein weiterer Rest der allgemeinen Formel (3), in der k den Wert 1 hat und Y eine Gruppe NH_2 bedeutet, und

k eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeuten,

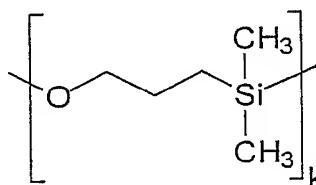
(B) Di- oder Polyisocyanate und

(C) Treibmittel.

2. Schäumbare Zubereitungen nach Anspruch 1, bei denen
mindestens 99 % der Kettenenden der Organopolysiloxane (A)
mit Aminoalkyl- oder Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen
Formel (1) endterminiert sind.
3. Schäumbare Zubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, bei denen
an einem Molekül Organopolysiloxan (A) sowohl Aminoalkyl-
als auch Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel (1)
vorhanden sind.
4. Schäumbare Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 3, bei denen
der Polymersationsgrad n der Polyorganosiloxankette (A) 5
bis 100 beträgt.
5. Schäumbare Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen
die Organosiliciumverbindungen, die aus Strukturelementen
der allgemeinen Formel (3) zusammengesetzt sind, ausgewählt
werden aus Verbindungen der Formeln 6 und 7,



(6)



(7)

wobei

- k eine ganze Zahl von mindestens 2 bedeutet.

6. Schäumbare Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 5, welche
Katalysatoren (D) enthalten, die ausgewählt werden aus
Organozinnverbindungen, organischen Eisenverbindungen,
organischen Titanaten und tertiären Aminen.
7. 2-komponentige schäumbare Zubereitungen nach Anspruch 1 bis
6, enthaltend in der ersten Komponente

isocyanatterminiertes Organopolysiloxan-Polyurethan-
Prepolymer (PI), das ein Umsetzungsprodukt aus
Organopolysiloxanen (A) und einem Überschuß an Di- oder
Polyisocyanaten (B) ist, und
5 in der zweiten Komponente Wasser als Treibmittel (C).

8. 1-komponentige schäumbare Zubereitungen nach 1 bis 6,
enthaltend isocyanatterminiertes Prepolymer (PI) gemäß
Anspruch 6, physikalisches Treibmittel (CP) und Katalysator
10 (D).

9. Mehr-komponentige schäumbare Zubereitungen nach 1 bis 6,
enthaltend in der ersten Komponente Siliconprepolymere
(PS), deren Kettenenden ausgewählt werden aus Aminoalkyl-
15 und Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel (1) und
Wasser, und in der zweiten Komponente Di- oder
Polyisocyanat (B).

10. Mehr-komponentige schäumbare Zubereitungen nach Anspruch 9,
20 enthaltend in der ersten Komponente als Siliconprepolymere
(PS) die Organopolysiloxane (A).

11. Mehr-komponentige schäumbare Zubereitungen nach Anspruch
9, enthaltend in der ersten Komponente als
25 Siliconprepolymere (PS) Siloxanprepolymere (PSB), die durch
eine Reaktion von Organopolysiloxanen (A) mit einem
Unterschluß an Di- oder Polyisocyanaten (B) hergestellt
worden sind.

12. Schäume, die erhalten werden können durch Aushärtung der 1-
komponentigen Zubereitungen und Umsetzung der Komponenten
30 in mehr-komponentigen Zubereitungen gemäß Anspruch 1 bis
11.

13. Verfahren zur Herstellung der Schäume gemäß Anspruch 1 bis
12, bei dem die 1-komponentigen Zubereitungen ausgehärtet
werden und die Komponenten in mehr-komponentigen
35 Zubereitungen miteinander umgesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/61

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 08 326 C (WACKER CHEMIE GMBH) 24 September 1992 (1992-09-24) cited in the application claims; examples ---	1-13
A	GB 2 338 239 A (SCHLEGEL UK LTD) 15 December 1999 (1999-12-15) claims; examples ---	1-13
T	DE 101 51 478 C (WACKER CHEMIE GMBH) 13 March 2003 (2003-03-13) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2003

Date of mailing of the international search report

31/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00702

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4108326	C	24-09-1992	DE	4108326 C1	24-09-1992
GB 2338239	A	15-12-1999	AU	4283199 A	05-01-2000
			WO	9965966 A1	23-12-1999
DE 10151478	C	13-03-2003	DE	10151478 C1	13-03-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/61

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 08 326 C (WACKER CHEMIE GMBH) 24. September 1992 (1992-09-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-13
A	GB 2 338 239 A (SCHLEGEL UK LTD) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) Ansprüche; Beispiele	1-13
T	DE 101 51 478 C (WACKER CHEMIE GMBH) 13. März 2003 (2003-03-13)	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00702

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4108326	C	24-09-1992	DE	4108326 C1	24-09-1992
GB 2338239	A	15-12-1999	AU WO	4283199 A 9965966 A1	05-01-2000 23-12-1999
DE 10151478	C	13-03-2003	DE	10151478 C1	13-03-2003